



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 238 824
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87101794.3

22 Anmeldetag: 10.02.87

51 Int. Cl.⁴: **C 07 D 233/56**, C 07 D 249/18,
A 01 N 43/50, A 01 N 43/647

30 Priorität: 22.02.86 DE 3605714

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.09.87
Patentblatt 87/40

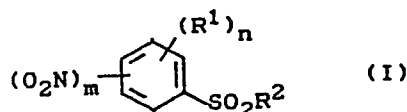
84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR
IT LI NL

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

72 Erfinder: **Riebel, Hans-Jochem, Dr., In der Beek 92,**
D-5600 Wuppertal 1 (DE)
Erfinder: **Yanagi, Akihiko, Dr., 2-1200-1, Nagabuchi,**
Oume-shi Tokyo (JP)
Erfinder: **Hirashima, Akinori, Dr., Yamauchi 413-2,**
Yame-City Fukuoka 834 (JP)
Erfinder: **Brandes, Wilhelm, Dr., Eichendorffstrasse 3,**
D-5653 Leichlingen 1 (DE)
Erfinder: **Reinecke, Paul, Dr., Steinstrasse 8,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

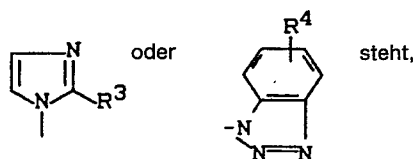
54 **Mikrobizide Mittel.**

57 Die teilweise bekannten Phenylsulfonylazole der Formel



in welcher

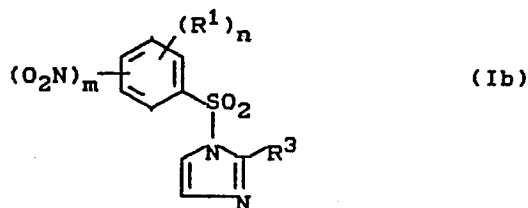
R¹ für Alkyl steht,
m für die Zahlen 1 oder 2 steht,
n für die Zahlen 0 oder 1 steht und
R² für einen Rest der Formel



worin

R³ für Alkyl steht und
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Alkyl steht,

besitzen sehr gute mikrobizide Eigenschaften.
Neue Phenylsulfonylazole der Formel



in welcher

R¹, R³, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

EP 0 238 824 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
 5 Konzernverwaltung RP
 Patentabteilung Dü/Kü-c
 IIa

10

Mikrobizide Mittel

15

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise bekannten Phenylsulfonylazolen als Mikrobizide.

20

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Phenylsulfonylimidazole als Bleichmittel eingesetzt werden können (vgl. US-PS 4 115 060). So läßt sich z.B. 1-(4-Methylphenylsulfonyl)-imidazol zum Reinigen und Aufhellen von Textilien verwenden.

25

Weiterhin ist bekannt, daß bestimmte N-Halogen-alkylthioimide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl.

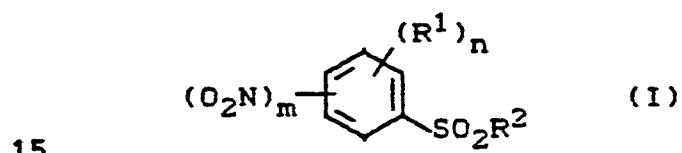
30

EP-OS 0 044 394). So kann z.B. N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden. Die Wirkung dieses Stoffes ist jedoch bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer voll befriedigend.

35

5 Außerdem sind bestimmte Phenylsulfonylbenztriazole bereits
beschrieben worden (vgl. Chem. Abstr. 63, 8344 c (1965)
und Chem. Abstr. 85, 62 996 t). Biologische Eigenschaften
dieser Stoffe sind aber bisher nicht bekannt.

10 Es wurde nun gefunden, daß die teilweise bekannten
Phenylsulfonylazole der Formel



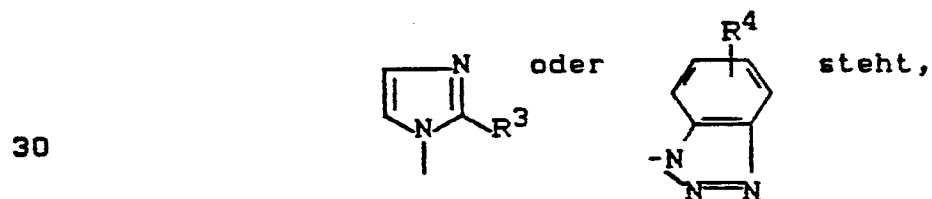
in welcher

20 R^1 für Alkyl steht,

m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

25 R^2 für einen Rest der Formel



worin

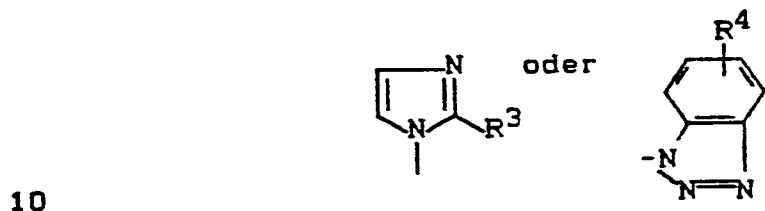
35

- 5 R^3 für Alkyl steht und
- R^4 für Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Alkyl
steht,
- 10 sehr gut als Mikrobizide verwendbar sind.
- 15 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Phenylsulfonylazole der Formel (I) eine bessere fungizide Wirksamkeit als das N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, welches ein konstitutionell
- ähnlicher, vorbekannter Wirkstoff gleicher Wirkungsart ist. Außerdem übertreffen die Phenylsulfonylazole der Formel (I) auch das bekannte 1-(4-Methyl-phenylsulfonyl)-imidazol bezüglich der fungiziden Eigenschaften.
- 20 Die erfindungsgemäß verwendbaren Phenylsulfonylazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel stehen vorzugsweise
- 25 R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m für die Zahlen 1 und 2,
- n für die Zahlen 0 und 1 und

30

35

5 R^2 für einen Rest der Formel



worin

15 R^3 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

R^4 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

20 Besonders bevorzugt verwendbar sind diejenigen Verbindungen der Formel (I),

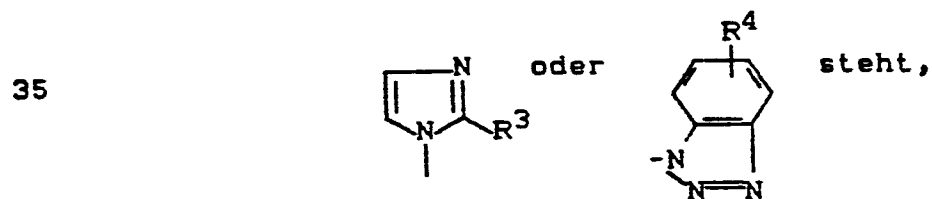
in welcher

25 R^1 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

m für die Zahlen 1 und 2 steht,

30 n für die Zahlen 0 und 1 steht und

R^2 für einen Rest der Formel



worin

5

R^3 für Methyl oder Ethyl steht und,

R^4 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl,
Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Nitro steht.

10

Ganz besonders bevorzugt verwendbar sind die Verbindungen
der Formel (I),

in welcher

15

R^1 für Methyl, Ethyl oder n-Propyl steht,

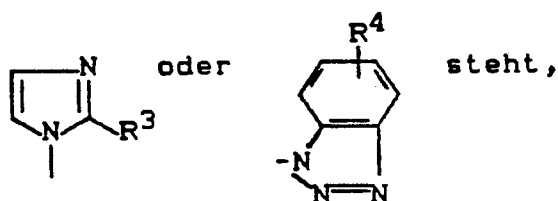
m für die Zahlen 1 und 2 steht,

20

n für die Zahlen 0 und 1 steht und

R^2 für einen Rest der Formel

25



30

worin

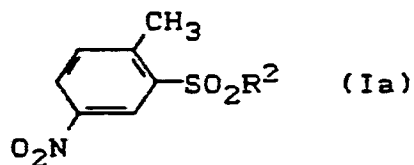
R^3 für Methyl steht und

35

R^4 für Wasserstoff, Chlor, Nitro oder Methyl steht.

Von besonderer Bedeutung sind die Verbindungen der Formel

5

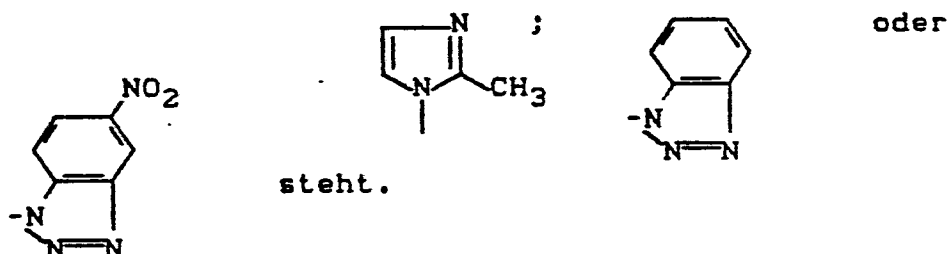


10

in welcher

R^2 für einen Rest der Formel

15



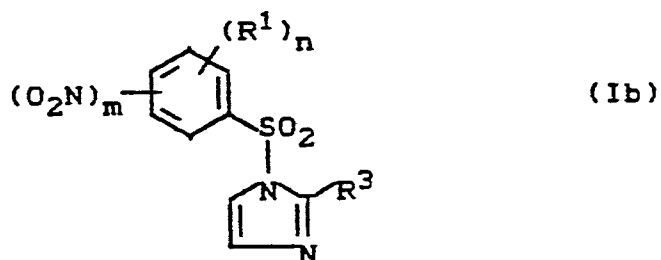
20

Die erfindungsgemäß verwendbaren Phenylsulfonfylazole der Formel (I) sind teilweise bekannt (vgl. Chem. Abstr. 63, 8344 c (1965) und Chem. Abstr. 85, 62 996 t).

25

Die Phenylsulfonfylazole der Formel

30



35

in welcher

5

R^1 für Alkyl steht,

m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

10

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

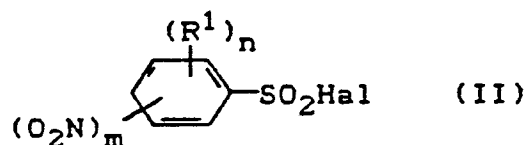
R^3 für Alkyl steht,

sind neu.

15

Die Phenylsulfonylazole der Formel (Ib) lassen sich herstellen, indem man Sulfonsäurehalogenide der Formel

20



in welcher

25

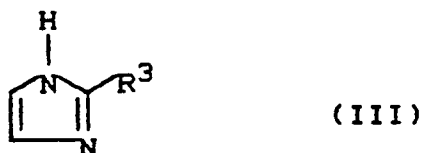
R^1 , m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

30

mit Imidazol-Derivaten der Formel

35



in welcher

5

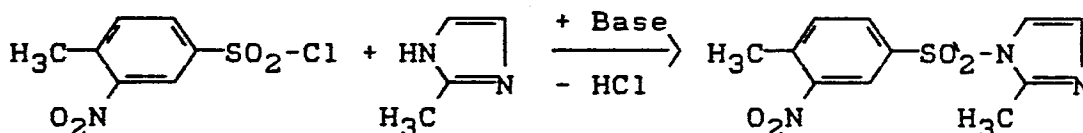
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
10 umgesetzt.

Die neuen Phenylsulfonylazole sind durch die Formel (Ib)
allgemein definiert. In dieser Formel haben R^1 , R^3 , m und
n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im
15 Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß
verwendbaren Phenylsulfonylazole der Formel (I) vorzugs-
weise für diese Reste bzw. diese Indices genannt wurden.

Verwendet man beispielsweise 4-Methyl-3-nitro-benzolsul-
20 fonsäurechlorid und 2-Methylimidazol als Ausgangsstoffe,
so kann der Reaktionsablauf des oben beschriebenen Ver-
fahrens durch das folgende Formelschema wiedergegeben
werden:

25



30

Die bei der Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens
als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurehalogenide
sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser
Formel haben R^1 , m und n vorzugsweise diejenigen Bedeu-
tungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung

35

5 der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I)
vorzugsweise für den Rest R^1 und die Indices m und n
genannt wurden. Hal steht vorzugsweise für Chlor oder
Brom.

10 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (II) seien
genannt:
2-Nitro-, 3-Nitro-, 4-Nitro-, 2-Methyl-3-nitro-, 4-Methyl-
3-nitro-, 2-Methyl-5-nitro-, 3,5-Dinitro-2-methyl-, 2-Me-
thyl-4-nitro-, 2-Ethyl-5-nitro-, 2-n-Propyl-5-nitro-, 2-
15 iso-Propyl-5-nitro- und 2-n-Butyl-5-nitro-benzolsulfon-
säurechlorid bzw. -bromid.

Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannte Verbin-
dungen der organischen Chemie oder können nach allgemein
bekannten Verfahren hergestellt werden.

20 Die beim oben beschriebenen Verfahren außerdem als
Ausgangsstoffe zu verwendenden Imidazol-Derivate sind
durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser
Formel hat R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die
25 bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der er-
findungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) vor-
zugsweise für diesen Substituenten genannt wurden.

30 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (III) seien
genannt:
2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-n-Propyl-, 2-i-Propyl-, 2-n-Butyl-,
2-i-Butyl-, 2-sec.-Butyl- und 2-tert.-Butyl-imidazol.

35

Die Imidazol-Derivate der Formel (III) sind bekannte
5 Verbindungen der organischen Chemie oder können nach
allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Phenylsulfonyl-
azole der Formel (Ib) wird vorzugsweise unter Verwendung
10 von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel
kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungs-
mittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische
und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasser-
stoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether,
15 Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid,
Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlor-
benzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Dimethyl- und Di-
butylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether,
Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-
20 ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester
wie Essigsäuremethylester und-ethylester, Nitrile wie z.
B. Acetonitril und Propionitril und Pyridin.

Als Säureakzeptoren können bei dem oben beschriebenen
25 Verfahren alle üblicherweise für derartige Umsetzungen
verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vor-
zugsweise in Frage kommen Alkalicarbonat wie Natrium-und
Kaliumcarbonat, ferner aliphatische, aromatische oder
heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Tri-
30 methylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin,
1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-
[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-
octan (DABCO).

35

5 Die Reaktionstemperaturen können bei dem oben beschriebenen Verfahren in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -30°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -20°C und $+60^{\circ}\text{C}$.

10 Das oben beschriebene Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

15 Zur Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt.

25 Die Reaktionsprodukte werden nach üblichen Methoden isoliert. So geht man im allgemeinen so vor, daß man die Reaktionsgemische in Wasser gießt und die ausgefallenen Produkte filtriert. Es ist jedoch auch möglich, das Reaktionsgemisch mit verdünnter Säure und Wasser zu waschen und die verbleibende organische Phase einzuengen.

30 Nicht nur die Phenylsulfonylazole der Formel (Ib), sondern auch die übrigen Stoffe der Formel (I) lassen sich nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellen.

35

- 5 Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind vor allem für den Gebrauch als Fungizide geeignet.
- 10 Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.
- 15 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
- 20 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubense*;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
25 Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
30 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

35

- Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres*
 5 oder *P. graminea*
 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
 10 *Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder
Ustilago avenae;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
 15 *Pyricularia*-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria no-*
 20 *dorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora*
herpotrichoides.

25

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den
 zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Kon-
 zentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen
 Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

30

35

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
5 übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie
10 ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck
15 stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.
20 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
25 wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie
30 Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen

35

sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler
5 Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B.
Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie
Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste
Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteins-
10 mehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz,
Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und syn-
thetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,
Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für
Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
15 Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus
anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen,
Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder
schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtiono-
20 gene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-
Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B.
Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate,
Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergier-
mittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und
25 Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
30 wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, so-
wie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine,
und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können
mineralische und vegetabile Öle sein.

35

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

20

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

35

5 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

10 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

15 Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

20 Die Herstellung von Phenylsulfonylazolen der Formel (I) wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

25

30

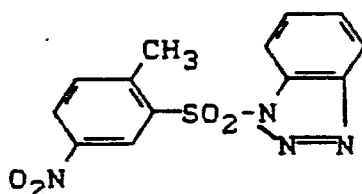
35

Herstellungsbeispiele

5

Beispiel 1

10



15

Zu einer Lösung von 5,95 g (0,05 Mol) Benzotriazol in 75 ml Pyridin werden bei 20 bis 25°C 11,8 g (0,05 Mol) 2-Methyl-5-nitro-benzolsulfonsäurechlorid zugetropft, und es wird 3 Stunden bei 50 °C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 500 ml Wasser gegossen und dreimal mit jeweils 50 ml Chloroform extrahiert. Die

20

organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit jeweils 300 ml Wasser gewaschen, anschließend getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert.

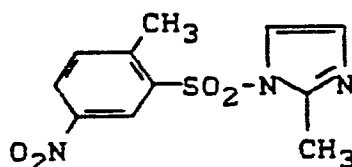
25

Man erhält 5,8 g (36,5 % der Theorie) 1-(2-Methyl-5-nitrophenylsulfonyl)-benzotriazol als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 169 bis 170°C.

30

Beispiel 2

35

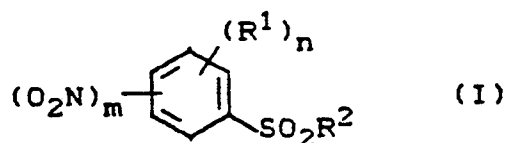


5 Zu einer Lösung von 82 g (1 Mol) 2-Methylimidazol und
135 g (1,2 Mol) 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO) in
2 l Methylenchlorid werden bei -20°C 235,5 g (1 Mol) 2-
Methyl-5-nitro-benzolsulfonsäurechlorid in 500 ml Methy-
lenchlorid zugetropft, und es wird 3 Stunden bei 20 bis
10 25°C nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch
mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, eingeengt,
und der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Man erhält 180 g (64 % der Theorie) 2-Methyl-1-(2-methyl-
15 5-nitro-phenylsulfonyl)-imidazol als farblose Kristalle
vom Schmelzpunkt 159°C - 161°C.

Analog Beispiel 1 und 2 können die folgenden Verbindungen
der allgemeinen Formel

20



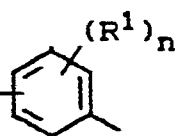
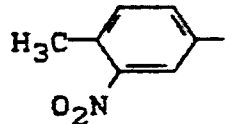
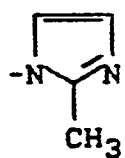
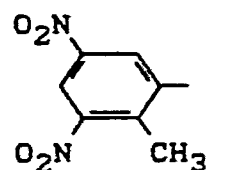
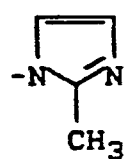
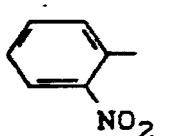
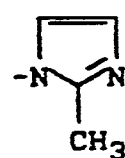
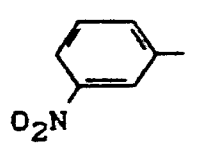
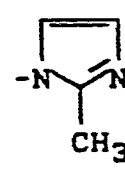
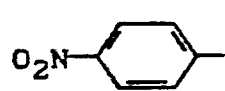
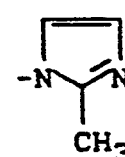
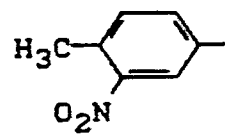
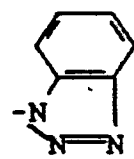
25

hergestellt werden:

30

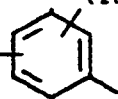
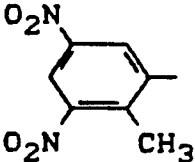
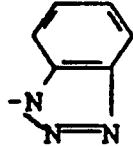
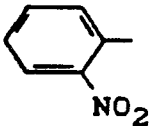
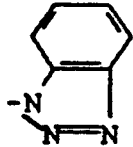
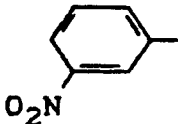
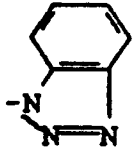
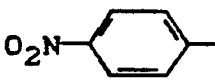
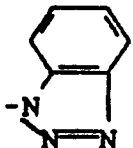
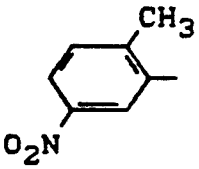
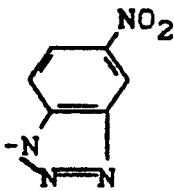
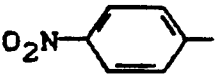
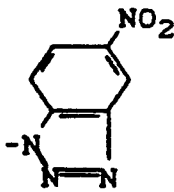
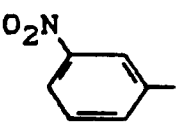
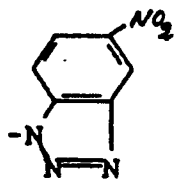
35

Tabelle 1

5	Beisp.- Nr.	$(\text{O}_2\text{N})_m$ 	R^2	Schmelzpunkt [°C]
10	3			
	4			
15	5			131
	6			156
20	7			136
	8			

35

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	Beisp.- Nr.	$(O_2N)_m$  $(R^1)_n$	R^2	Schmelzpunkt [°C]
10	9			
15	10			144
	11			99 - 100
20	12			
25	13			168 - 169
30	14			174 (Zers.)
35	15			164-168

Beispiel A

5

Phytophthora-Test (Tomate) /protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylaryl-polyglykol-
10 ether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebe-
nen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das
15 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man
junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur
Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die
20 Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von
Phytophthora infestans inokuliert.

Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100 %
relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.
25

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergeb-
nisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.
30

35

T a b e l l e A

5

Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

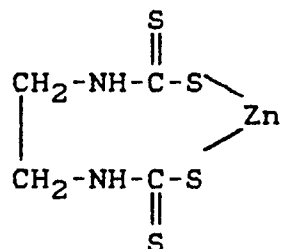
Wirkstoff

Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von
10 ppm

10

bekannt:

15



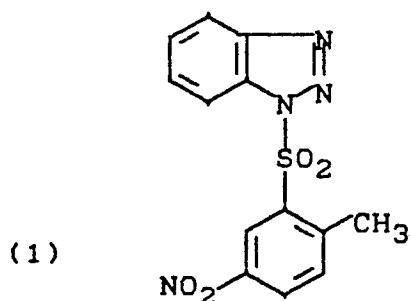
23

20

(A)

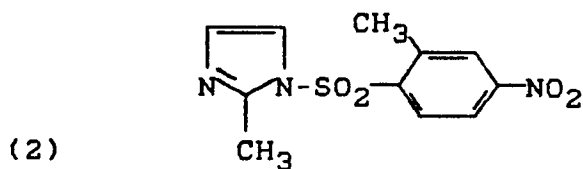
erfindungsgemäß:

25



10

30



6

35

Beispiel B

5

Phytophthora-Test (Tomate) / kurativ

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylaryl-polyglykol-
ether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebe-
nen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das
Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflan-
zen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora
infestans inokuliert. Die Pflanzen verbleiben 7 Stunden
bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer
Inkubationskabine. Nach einer kurzen Abtrocknungszeit
werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung tropf-
naß gespritzt. .

25 Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100 %
relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

30 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergeb-
nisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

35

T a b e l l e B

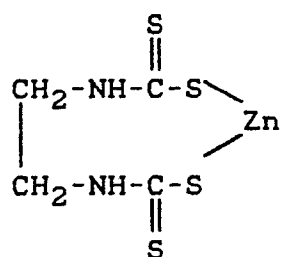
5

Phytophthora-Test (Tomate) / kurativ

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von
10	100 ppm

bekannt:

15



23

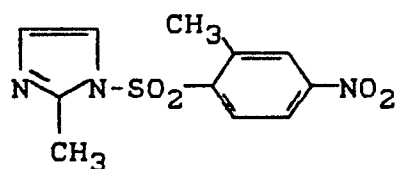
20

(A)

erfindungsgemäß:

25

(2)



9

30

35

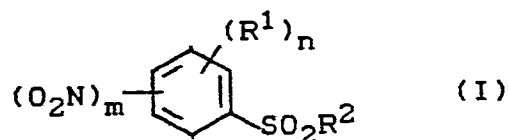
Le A 24 406

Patentansprüche

5

1. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Phenylsulfonylazol der Formel

10



15

in welcher

R^1 für Alkyl steht,

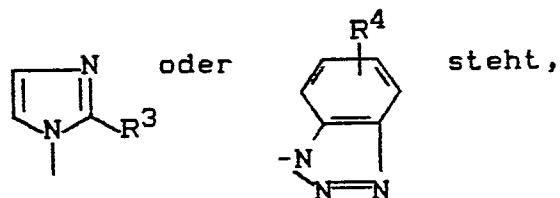
m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

20

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

R^2 für einen Rest der Formel

25



30

worin

R^3 für Alkyl steht und

35

R^4 für Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Alkyl steht.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
5 Gehalt an mindestens einem Phenylsulfonylazol der
Formel (I),

in welcher

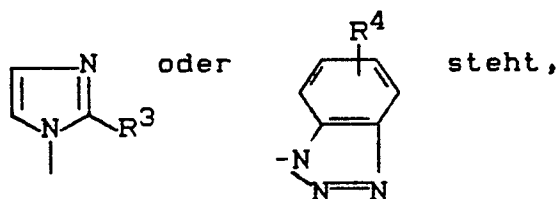
10 R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
steht,

m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

15 n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

R^2 für einen Rest der Formel

20



25

worin

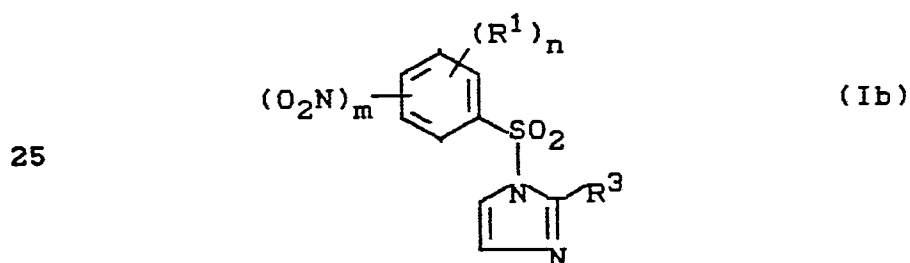
R^3 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht
und

30

R^4 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro
oder für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
steht.

35

- 5 3. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylsulfonylazole der Formel (I) auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 10 4. Verwendung von Phenylsulfonylazolen der Formel (I) als Mikrobizide.
5. Verwendung von Phenylsulfonylazolen der Formel (I) als Fungizide.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylsulfonylazole der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 20 7. Phenylsulfonylazole der Formel



30 in welcher

R¹ für Alkyl steht,

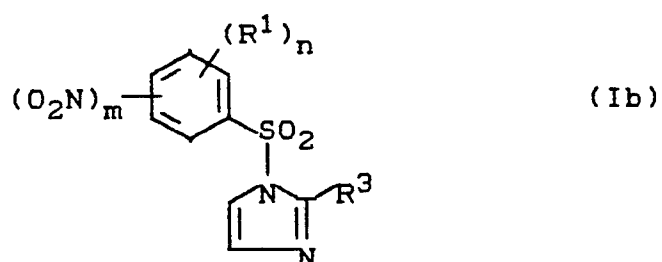
35

m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

R³ für Alkyl steht.

8. Verfahren zur Herstellung von Phenylsulfonylazolen der Formel



in welcher

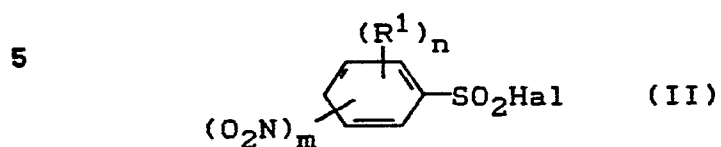
R¹ für Alkyl steht,

m für die Zahlen 1 oder 2 steht,

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und

R³ für Alkyl steht.

dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäurehalogenide der Formel



10 in welcher

R^1 , m und n die oben angegebenen Bedeutungen
haben und

15 Hal für Halogen steht,

mit Imidazol-Derivaten der Formel



25 in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und
30 gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels umgesetzt.

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0238824
Nummer der Anmeldung

EP 87 10 1794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	BE-A- 566 599 (BAYER AG) * Seiten 2-5 *	1-6	C 07 D 233/56 C 07 D 249/18 A 01 N 43/50 A 01 N 43/647

D, Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 63, Nr. 7, 27. September 1965, Zusammenfassung Spalte 8344c, Columbus, Ohio, US; Kh. FEL'DMAN et al.: "Amino sulfides and sulfones. Synthesis of some sulfonamides with heterocyclic radicals at the sulfo group", & ZH. OBSHCH. KHIM. 35(1), 186-8(1965)	1	

D, Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 9, 30. August 1976, Seite 558, Zusammenfassung Nr. 62996t, Columbus, Ohio, US; V.N. MIKHAILOVA et al.: "Synthesis and properties of some arenesulfonamides", & ZH. OBSHCH. KHIM 1976, 46(4), 879-80	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 D 233/00 C 07 D 249/00 A 01 N 43/00

A	US-A-3 294 640 (WOLF)		

D, A	EP-A-0 044 394 (BASF)		

-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-05-1987	Prüfer DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0238824

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 1794

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
P, Y	EP-A-0 173 918 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.) * Seiten 1-13 * -----	1-8
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-05-1987
		Prüfer DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		